

## 上思瓜馥木精油的化学成分

浦帆 张正居 史岩

(云南省香料研究开发中心, 昆明)

**关键词** 上思瓜馥木; 精油; 芳樟醇

上思瓜馥木 (*Fissistigma shantzeense* Tsiang et P. T. Li) 系番荔枝科瓜馥木属植物, 分布于广西和云南西南部, 鲜花具有浓郁的香气。为开发利用这一香料资源提供依据, 我们对其化学成分进行了分析。

### 材 料 与 方 法

上思瓜馥木 (*Fissistigma shantzeense* Tsiang et P. T. Li) 鲜花采自云南省河口县。用石油醚浸提鲜花制取浸膏, 然后用萃取蒸馏仪从浸膏中提取精油以进行 GC/MS 和 GC/FTIR 分析。

GC/MS 条件: 质谱仪 Finnigan-4510 GC/MS/DS INCOS 系统处理数据。计算机检索谱库为 NIH/EPA/MSDS。SE-54 石英毛细管柱  $30\text{m} \times 0.25\text{mm}$ ; 柱温  $80^{\circ}\text{C}$ — $190^{\circ}\text{C}$ ; 升温速率  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; 进样口温度  $240^{\circ}\text{C}$ ; 分流比 20:1; EI  $70\text{eV}$ , 柱前压  $4\text{p}/\text{cm}^2$ 。

GC/FTIR 条件: 红外光谱仪 Digilab (美国) FTS-40, Sadtler V (8) 蒸气相谱库检索。HP-5890 气相色谱仪, SE-54 石英毛细管柱  $50\text{m} \times 0.32\text{mm}$ ; 温度  $100$ — $220^{\circ}\text{C}$ ; 升温速率  $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; 进样口温度  $230^{\circ}\text{C}$ 。GC/IR 接口温度  $230^{\circ}\text{C}$ , 光管长  $10\text{cm}$ , 内径  $1\text{mm}$ , 光谱分辨率  $8\text{cm}^{-1}$ ; 时间分辨  $1\text{sec}/\text{spectrum}$ , MCT 高灵敏度检测器, 不分流进样  $0.15\mu\text{l}$ 。然后参考有关文献<sup>[1, 2]</sup>定性, 个别成分辅以色谱标准品叠加法确认。

### 结 果 与 讨 论

上思瓜馥木鲜花精油成分见表 1。本次共分离近 40 个成分, 鉴定了 33 个, 占精油总量的 92.5%。主要成分为芳樟醇 (34%), 松油醇 (12%) 和桉油素 (5%)。

从分析结果中我们看出, 利用付利叶红外-色谱联用技术能对精油的复杂成分逐个进行红外分析, 而不用做烦琐的单离工作。即使精油中含量比较低的物质亦能得到较满意的结果。目前国内外有关精油的分析鉴定工作多数是通过 GC/MS 的方法来完成。但

表1 瓜馥木精油的化学成分

Table 1 The chemical constituents of the essential oil from

*Fissistigma shangtzeense*

| 峰 号     | 化 合 物   | 鉴 定 方 法                  | 含 量 %     |
|---------|---|--------------------------|-----------|
| Peak No | Compound  | Method of identification | Content % |
| 1       | $\alpha$ -蒎烯 $\alpha$ -pinene   | MS IR                    | 0.06      |
| 2       | $\beta$ -蒎烯 $\beta$ -pinene   | IR GC                    | 0.31      |
| 3       | 3,7,11-三甲基降萜烯 norcarene,<br>3,7,11-trimethyl                                      | IR                       | 0.08      |
| 4       | 柠檬烯 limonene  | MS IR                    | 0.21      |
| 5       | 1,8-桉油素 1,8-cincole   | MS IR                    | 5.18      |
| 6       | 罗勒烯 ocimene   | MS                       | 0.22      |
| 7       | 氧化芳樟醇 linalool oxide  | MS                       | 3.11      |
| 8       | 2,4-萜二烯 2,4-menthadiene   | MS IR                    | 1.04      |
| 9       | 芳樟醇 linalool  | MS IR GC                 | 34.79     |
| 10      | 苯乙醇 phenethyl alcohol   | MS IR                    | 0.74      |
| 11      | 2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢-2H-吡喃-3-醇 2,2,6-trimethyl-<br>6-zvinyl-tetrahydro-2H-pyran-3-ol | MS                       | 1.82      |
| 12      | $\alpha$ -松油醇 $\alpha$ -terpineol   | MS IR                    | 12.13     |
| 13      | 香茅醇 citronellol   | IR                       | 0.98      |
| 15      | 香叶醇 geraniol  | MS IR                    | 0.83      |
| 17      | 甲酸香茅酯 citronellyl formatee  | IR                       | 0.05      |
| 18      | 乙酸香叶酯 geranyl acetate   | MS IR                    | 0.79      |
| 19      | 肉桂酸甲酯 cinnamic acid, methyl ester   | IR                       | 0.35      |
| 20      | 3,5-二叔丁基水杨醛 salicylaldehyde,<br>3,5-di-tert-butyl                                 | IR                       | 0.23      |
| 21      | $\beta$ -(z)金合欢醇 $\beta$ -(z)farnesene  | MS                       | 0.75      |
| 22      | 十一烷-3-醇 undecanol   | IR                       | 0.51      |
| 23      | $\beta$ -葑蒎烯 $\beta$ -cubebene  | MS                       | 0.24      |
| 24      | 2,5-十八碳二烯酸甲酯 2,5-octadecadienoic<br>acid methyl ester                             | MS                       | 2.10      |
| 25      | $\alpha$ -古芸烯 $\alpha$ -gurjunene   | MS                       | 1.76      |
| 26      | 11,14-十八碳二烯酸甲酯 11,14-octad-<br>ecadienoic acid methyl ester                       | MS                       | 1.24      |
| 27      | $\Delta$ -杜松烯 $\Delta$ -cadinene  | MS                       | 0.75      |
| 29      | 石竹烯 caryophyllene   | MS                       | 0.98      |
| 30      | 橙花叔醇 nerolidol  | MS IR                    | 5.17      |
| 33      | 正十六烷醇 hexadecanol   | MS                       | 0.43      |
| 34      | 苯甲酸苄酯 ben-oic acid benzyl ester   | MS IR                    | 0.21      |
| 35      | 水杨酸丁酯 salicylic acid butyl ester  | IR                       | 0.19      |
| 36      | 肉豆蔻酸甲酯 myristic acid methyl ester   | MS IR                    | 1.72      |
| 37      | 棕榈酸 palmitic acid   | MS                       | 4.80      |
| 38      | 亚油酸 linoleic acid   | MS                       | 7.96      |

仅从 GC/MS 的数据来确定未知物的结构有一定局限性。据文献报道<sup>[3]</sup>, 某些结构相近的萜烯类同分异构体, 由于分子离子峰相同, 分子断裂方式差不多, 所以往往得到相同的碎片离子, 这些碎片离子仅在强度上有所差别。这样尽管用标准图谱进行检索, 有时也难免会给出错误的结构信息, 红外则能弥补这一不足之处。在瓜馥木精油分析中, 二号峰的质谱分析结果为月桂烯, 而红外检索是 $\beta$ -蒎烯, 查阅有关文献<sup>[4]</sup>知此二物质的质谱图极为相似(图2), 而红外图则有一定差别(图1)。我们用标准品叠加法在气相色谱上进一步确证知其确为 $\beta$ -蒎烯。目前 GC/FTIR 在国内尚为一项较新的分离鉴定技术, 利用它对复杂的精油成分进行研究的工作还不多见。就我们有限的工作而言, GC/FTIR 存在某些缺点, 例如与 GC/MS 相比灵敏度低, 对同系物的鉴定能力较差。由于检索谱库(蒸气相8600张标准图谱)中图谱数目有限, 所以对某些倍半萜化合物的检索结果不合理等。然而 GC/FTIR 利用毛细管柱的高分辨力, 一次进样便能在色谱分离的基础上得到完整的分子结构信息, 而且对同分异构体的鉴定有独特的优点。因此 GC/MS 和 GC/FTIR 两者恰能取长补短, 联合使用这两种技术, 必将更可靠的鉴定精油成

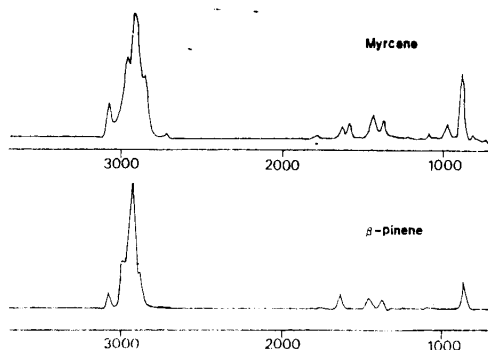
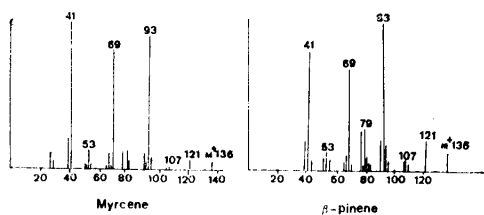
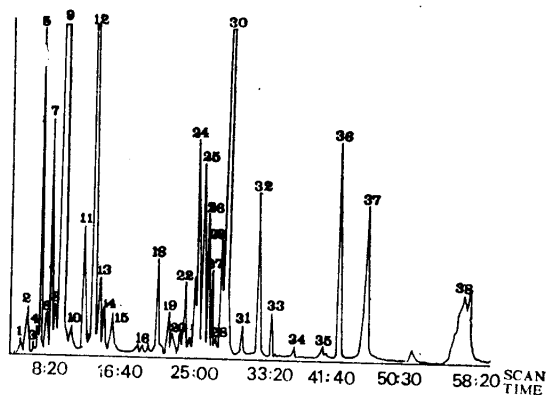
图1 月桂烯和 $\beta$ -蒎烯的红外光谱Fig. 1 IR spectra for myrcene and  $\beta$ -pinene图2 月桂烯和 $\beta$ -蒎烯的质谱图Fig. 2 Mass spectra for myrcene and  $\beta$ -pinene

图3 上思瓜馥木精油的总离子流图

Fig.3 Diagram of total ion current of the essential oil from *Fissistigma shantzeense*

分。从结果可知精油中含氧萜烯约占总量的70%, 此类物质对精油香气起了积极作用。我所调香人员评定, 精油具有清甜花香、香气轻飘, 留香较好, 后段略有琥珀香气。我

们认为值得做进一步的应用研究。

**致谢** 云大生物系韩亚平提供浸膏样品, 昆明植物所丁靖凯同志协助分析, 本所王明吉同志协助评香。

### 参 考 文 献

- 1 Heller S R, Milne G W A. EPA/NIH Mass Spectral Data Base supplement. Washington, U. S Government Printing Office, 1980.
- 2 Jennings W, Shibamoto T. Qualitative Analysis of Flavor and Fragrance Volatiles by Glass Capillary Gas Chromatography. New York, Academic Press, Inc. 1980; 30-57.
- 3 Kalasinsky V F et al. *J Chromat Sci* 1983; 21: 246-253
- 4 正田芳郎. 天然香料の分析. Tokey, Hirokawa Publishing Company, Inc.

## THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF ESSENTIAL OIL FROM FISSISTIGMA SHANGTZEENSE

Fu Fan, Zhang Zhenju, Shi Yen

(Yunnan Provincial Flavors and Fragrances Research and Development Center, Kunming)

**Abstract** *Fissistigma shangtzeense* Tsing et P. T. Li is found in Guangxi and southwest of Yunnan province of China. The fresh flowers have a pleasant odor. The essential oil from Hekou county of Yunnan province was analyzed by using GC/MS and GC/FTIR. Forty components were separated in which thirty three components were identified.

As the result, the linalool (34%), terpinol (20%) were found as main components in the essential oil.

**Key words** *Fissistigma shangtzeense*; Essential oil, Linalool